



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00801707.7

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1127533C

[22] 申请日 2000.6.23 [21] 申请号 00801707.7

[30] 优先权

[32] 1999.6.24 [33] JP [31] 178112/1999

[32] 1999.11.25 [33] JP [31] 333768/1999

[32] 2000.2.4 [33] JP [31] 27687/2000

[86] 国际申请 PCT/JP00/04159 2000.6.23

[87] 国际公布 WO01/00706 日 2001.1.4

[85] 进入国家阶段日期 2001.4.16

[71] 专利权人 帝人株式会社

地址 日本大阪府大阪市

[72] 发明人 山本智义

审查员 芮定坤

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

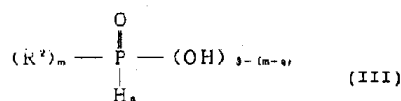
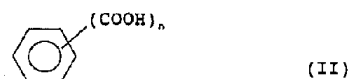
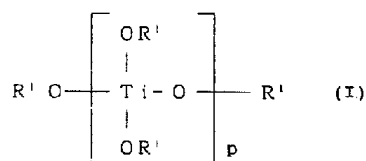
代理人 周慧敏

权利要求书 5 页 说明书 30 页

[54] 发明名称 生产聚酯的催化剂和采用上述催化剂生产聚酯的方法

[57] 摘要

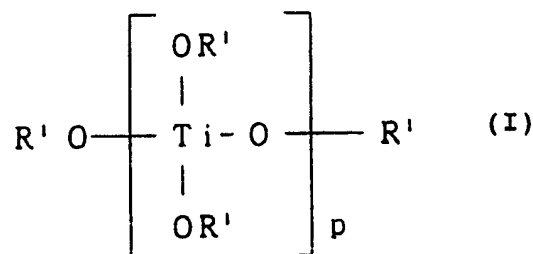
用于生产聚酯的催化剂, 其为钛化合物组分 (A) 与含有式 (III) 代表的磷化合物的磷化合物组分 (B) 的反应产物, (A) 含有式 (I) 代表的钛化合物 (1) 和/或钛化合物 (2), 钛化合物 (2) 由钛化合物 (1) 与式 (II) 代表的芳族多羧酸或其酸酐的反应获得。在所述催化剂的存在下, 使包括芳族二羧酸的烷撑二醇酯和/或其低聚物的聚合原料进行缩聚从而获得具有令人满意的色调和优异的模压性能并且较少在纺丝管口形成沉积的聚酯。(R¹ 为 C₂₋₁₀ 烷基; p 为 1-3; n 为 2-4; R² 为 (未) 取代的 C₆₋₂₀ 芳基或 C₁₋₂₀ 烷基; m 为 1 或 2, q 为 0 或 1, 条件是 m+q 为 1 或 2)。



1. 生产聚酯的催化剂, 其包括以下物质的反应产物:

(A) 含有至少一个选自以下的成分的钛化合物组分:

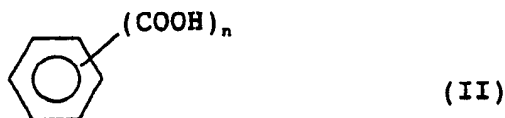
5 通式(I)代表的钛化合物(1):



式(I)中, R^1 代表具有 2-10 个碳原子的烷基, p 代表 1-3 的整数,

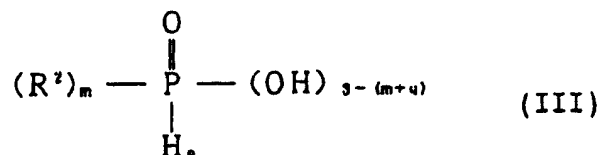
和

由式(I)的钛化合物(1)与下面通式(II)代表的芳族多羧酸或者式(II)芳族多羧酸的酸酐反应生成的钛化合物(2),



10 式(II)中, n 代表 2-4 的整数,

(B) 磷化合物组分, 其含有至少一个选自通式(III)的磷化合物(3)的成分,



15 式(III)中, m 代表 1 或 2 的整数, q 代表 0 或 1 的整数, m 和 q 之和为 1 或 2, R^2 代表具有 6-20 个碳原子的未取代或取代芳基或具有 1-20 个碳原子的烷基, 当 m 为 2 时, 两个 R^2 基团各自相同或不同。

2. 如权利要求 1 用来生产聚酯的催化剂, 其中在钛化合物组分(A)与磷化合物组分(B)的反应产物中, 根据钛原子的摩尔量 的钛化合物组分(A)的量与根据磷原子摩尔量 的磷化合物组分(B)的量之比为 1:1-1:4。

3. 如权利要求1用来生产聚酯的催化剂, 其中式(I)钛化合物(1)选自四烷氧钛、三钛酸八烷酯和二钛酸六烷酯。

4. 如权利要求1用来生产聚酯的催化剂, 其中式(II)芳族多羧酸或其酸酐选自苯二甲酸、1,2,4-苯三酸、苯连三酸、1,2,4,5-苯四酸或上述酸的酸酐。

5. 如权利要求1用来生产聚酯的催化剂, 其中钛化合物(2)为式(I)钛化合物(1)与式(II)芳族多羧酸或其酸酐以2:1-2:5的反应摩尔率的反应产物。

6. 如权利要求1用来生产聚酯的催化剂, 其中式(III)磷化合物(3)选自苯基膦酸、甲基膦酸、乙基膦酸、丙基膦酸、异丙基膦酸、丁基膦酸、10 甲苯基膦酸、二甲苯基膦酸、联苯基膦酸、萘基膦酸、蒽基膦酸、2-羧基苯基膦酸、3-羧基苯基膦酸、4-羧基苯基膦酸、2,3-二羧基苯基膦酸、2,4-二羧基苯基膦酸、2,5-二羧基苯基膦酸、2,6-二羧基苯基膦酸、3,4-二羧基苯基膦酸、3,5-二羧基苯基膦酸、2,3,4-三羧基苯基膦酸、2,3,5-三羧基苯基膦酸、2,3,6-三羧基苯基膦酸、2,4,5-三羧基苯基膦酸、2,4,6-三羧基苯基膦酸、苯基次膦酸、甲基次膦酸、乙基次膦酸、丙基次膦酸、异丙基次膦酸、丁基次膦酸、甲苯基次膦酸、二甲苯基次膦酸、联苯基次膦酸、二苯基次膦酸、二甲基次膦酸、二乙基次膦酸、二丙基次膦酸、二异丙基次膦酸、二丁基次膦酸、二甲苯基次膦酸、二甲苯基次膦酸、二联苯基次膦酸、萘基次膦酸、蒽基次膦酸、2-羧基苯基次膦酸、3-羧基苯基次膦酸、4-羧基苯基次膦酸、2,3-二羧基苯基次膦酸、2,4-二羧基苯基次膦酸、2,5-二羧基苯基次膦酸、2,6-二羧基苯基次膦酸、3,4-二羧基苯基次膦酸、3,5-二羧基苯基次膦酸、2,3,4-三羧基苯基次膦酸、2,3,5-三羧基苯基次膦酸、2,3,6-三羧基苯基次膦酸、2,4,5-三羧基苯基次膦酸、2,4,6-三羧基苯基次膦酸、双(2-羧基苯基)次膦酸、双(3-羧基苯基)次膦酸、双(4-羧基苯基)次膦酸、双(2,3-二羧基苯基)次膦酸、双(2,4-二羧基苯基)次膦酸、双(2,5-二羧基苯基)次膦酸、双(2,6-二羧基苯基)次膦酸、

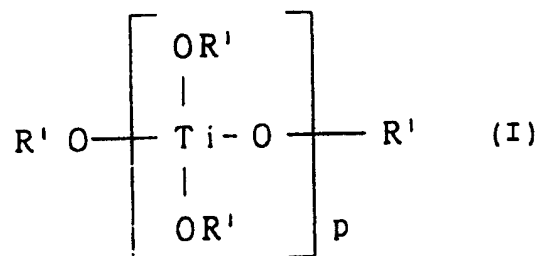
双(3,4-二羧基苯基)次膦酸、双(3,5-二羧基苯基)次膦酸、双(2,3,4-三羧基苯基)次膦酸、双(2,3,5-三羧基苯基)次膦酸、双(2,3,6-三羧基苯基)次膦酸、双(2,4,5-三羧基苯基)次膦酸和双(2,4,6-三羧基苯基)次膦酸。

7. 如权利要求 1 用来生产聚酯的催化剂, 其中钛化合物组分(A)
5 与磷化合物组分(B)的反应产物是在 0-200℃ 的反应温度下生成的。

8. 生产聚酯的方法, 其包括: 在催化剂的存在下, 一步聚合含有至少一种选自芳族二官能羧酸的烷撑二醇酯及其低聚物的聚合原料, 其中所述催化剂包括以下物质的反应产物:

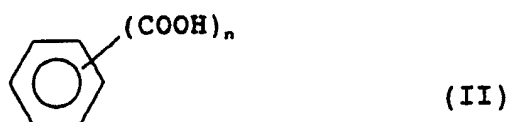
(A) 含有选自以下的至少一个成分的钛化合物组分:

- 10 通式(I)代表的钛化合物(1):



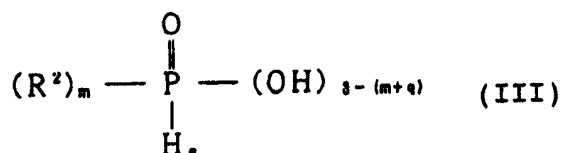
式(I)中, R^1 代表具有 2-10 个碳原子的烷基, p 代表 1-3 的整数,
和

由式(I)的钛化合物(1)与下面通式(II)的芳族多羧酸或者式(II)芳族多羧酸的酸酐反应生成的钛化合物(2),



- 15 式(II)中, n 代表 2-4 的整数,

(B) 磷化合物组分, 其含有至少一个选自通式(III)的磷化合物(3)的成分,



式(III)中, m 代表 1 或 2 的整数, q 代表 0 或 1 的整数, m 和 q 之和为 1 或 2, R^2 代表具有 6-20 个碳原子的未取代或取代芳基或具有 1-20

个碳原子的烷基，当 m 为 2 时，两个 R^2 基团各自相同或不同，在所述催化剂中含有根据钛原子的毫摩尔量的催化剂量对应聚合原料中含有的芳族二官能羧酸的毫摩尔量的量的 10-40%。

9. 如权利要求 8 用于生产聚酯的方法，其中在钛化合物组分(A)与磷化合物组分(B)的反应产物中，根据钛原子的摩尔量 的钛化合物组分(A)的量与根据磷原子摩尔量 的磷化合物组分(B)的量之比为 1:1-1:4。

10. 如权利要求 8 用于生产聚酯的方法，其中芳族二官能酸选自对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸、联苯二甲酸、二苯砷二羧酸、二苯醚二甲酸、联苯醚二甲酸、二苯氧乙烷二羧酸和 β -氢化乙氧苯甲酸。

11. 如权利要求 8 生产聚酯的方法，其中烷撑二醇选自乙二醇、亚丙基二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇和 1,6-己二醇。

12. 如权利要求 8 用于生产聚酯的方法，其中聚合反应在 230-320 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下实施。

13. 一种聚酯，由如权利要求 8 中的方法生产。

14. 如权利要求 13 的聚酯，其不含钴化合物并且满足以下要求：

- (a) 当所述聚合物在 290 $^{\circ}\text{C}$ 的真空下熔融 10 分钟时，将所述熔体在铝板上形成 3.0 ± 1 毫米厚度的板，形成后马上将聚酯板放入冰水中快速冷却，随后干燥并在 160 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下结晶处理 1 小时，然后将结晶聚酯板放在具有用来调校色差仪的标准白色的板上，通过色差仪测量聚酯板表面的色调，所述聚酯板表面的 L 值为 80.0 或更大，所述聚酯板表面的 b 值为 -2.0 至 5.0。

15. 如权利要求 13 的聚酯，其满足以下要求：

- (b) 具有 3 μm 或更大的平均颗粒尺寸的固体外来杂质颗粒的含量控制在 500 粒/克或更低。

16. 如权利要求 13 的聚酯，其满足以下要求：

(c) 当在 290 $^{\circ}\text{C}$ 的温度的氮气气氛中加热 15 分钟时，聚酯分子主链

的破损数为 4.0 当量/1000 千克或更低。

生产聚酯的催化剂和采用上述催化剂生产聚酯的方法

5 技术领域

本发明涉及生产聚酯的催化剂和采用上述催化剂生产聚酯的方式。更具体而言，本发明涉及生产聚酯的催化剂，其包括特定的钛化合物和磷化合物以及通过采用所述催化剂来生产具有良好的色调(b值)的聚酯，并因此不需要加入钴化合物来调节色调。

10

背景领域

聚酯，尤其聚对苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸亚丙基酯和聚对苯二甲酸四亚甲酯具有优异的机械、物理和化学性能并因此广泛用于各种纤维、薄膜以及其它成型制品。

15

例如，通常通过以下方法来制备聚对苯二甲酸乙二酯：由对苯二甲酸与乙二醇进行直接酯化反应，或者对苯二甲酸的低级二烷基酯与乙二醇进行酯交换反应(如对苯二甲酸二甲酯与乙二醇)，或者对苯二甲酸与环氧乙烷进行反应制备对苯二甲酸乙二醇酯和/或所述酯的低聚物，随后在减压和高温下在聚合催化剂的存在下聚合对苯二甲酸乙二酯和/或这些酯的低聚物，直至所述聚合产物获得目标聚合度。另外，聚萘二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸亚丙基酯、聚对苯二甲酸四亚甲酯可以采用与上述相同的方法来制备。

20

25

众所周知的是：聚合反应的反应速率和产物聚酯的品质受聚合反应步骤中的催化剂的类型的影响很大。作为聚对苯二甲酸乙二酯的聚合催化剂，锆化合物被广泛采用，因为它们对聚合具有优异的催化性质，并且所得聚酯具有良好的色调。

然而，当将锆化合物用作聚合催化剂时，在较长的时间内对所得聚酯连续实施熔纺时，所得聚酯具有缺陷，外来杂质粘附并且累

积在熔纺管口(此后那些外来物质被称为管口外来杂质), 并引起挤出通过管口的聚合物熔体流发生弯曲(此后称为聚合物熔体流的弯曲现象), 在熔纺和拉伸(drawing)过程中, 弯曲现象导致绒毛的形成和熔纺丝的破损。也就是说, 聚酯的成形性质受到锑化合物催化剂的破坏。

5 作为非锑化合物的聚合物催化剂, 建议采用钛化合物, 例如四丁氧钛。当采用上述的钛化合物时, 可以解决管口外来杂质的累积问题。然而, 这种催化剂产生一个新的缺陷: 所得聚酯自身色调变黄并且具有较差的热熔稳定性。

10 为了解决上述颜色问题, 通常将钴化合物与聚酯混合从而消除颜色变黄。的确通过将钴化合物混入聚酯可以提高聚酯的色调(表观白色)。然而, 混入的钴化合物使聚酯在热熔时的稳定性变差, 因此所得聚酯容易分解。

15 作为生产聚酯的催化剂的钛化合物, 在日本审查专利公开号 48-2,229 中采用的氢氧化钛, 日本审查专利公开号 47-26,597 中的 α -钛酸已为人熟知。

然而, 前面的催化剂氢氧化钛难以粉化, 后面的催化剂 α -钛酸容易改性并且难以贮存和处理。因此, 这两种催化剂不适用于实际的工业用途, 并且所述催化剂还很少生产出具有良好色调(b 值)的聚

20 酯。

还有, 日本审查专利公开号 59-46,258 公开了由钛化合物与 1,2,4-苯三酸酐的反应所得的产物用作生产聚酯的催化剂, 日本未审查专利公开号 58-38,722 公开了钛化合物与亚磷酸酯的反应产物适用作生产聚酯的催化剂。的确在一定程度上这两种方法能改进熔融加热的

25 聚酯的稳定性。然而, 所得聚酯的色调(无色)难以令人满意。因此必须进一步提高聚酯的色调(b 值)。

另外, 日本未审查专利公开号 7-138,354 公开了采用钛化合物与磷化合物的络合物作为生产聚酯的催化剂。这个方法在一定程度上

可以稳定熔融加热的所得聚酯。然而，所得聚酯的色调难以令人满意。

此外，当采用上述含磷催化剂时，通常所述催化剂本身容易作为外来杂质被保留在所得聚酯聚合物中。因此必须解决这个问题。

5

本发明公开

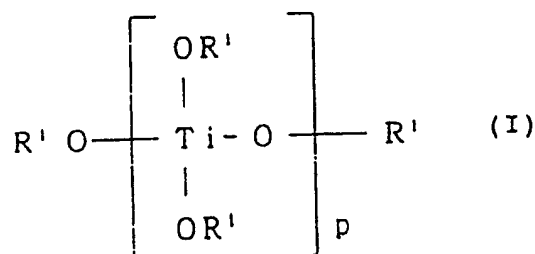
本发明的目标是提供一种催化剂以生产具有良好色调(b值)、外来杂质含量低并具有优异熔融加热稳定性的聚酯，以及通过采用上述催化剂生产聚酯的方法。

10

通过用于生产聚酯的本发明催化剂以及采用所述催化剂生产聚酯的本发明方法，可以实现上述目标。用来生产聚酯的本发明催化剂包括以下物质的反应产物：

(A) 含有选自以下的至少一个成分的钛化合物组分：

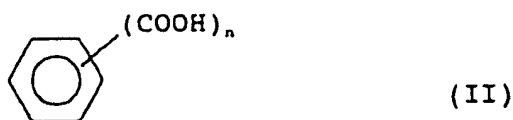
通式(I)代表的钛化合物(1)：



15

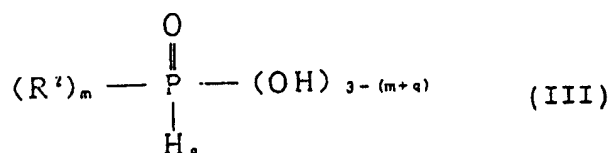
式(I)中， R^1 代表具有1-10碳原子的烷基， p 代表1-3的整数，和

由式(I)的钛化合物(1)与下面通式(II)的芳族多羧酸或者式(II)芳族多羧酸的酸酐反应生成的钛化合物(2)，



20

式(II)中, n 代表 2-4 的整数, 以及
磷化合物组分(B), 其含有至少一个选自通式(III)的磷化合物(3)
的成分,

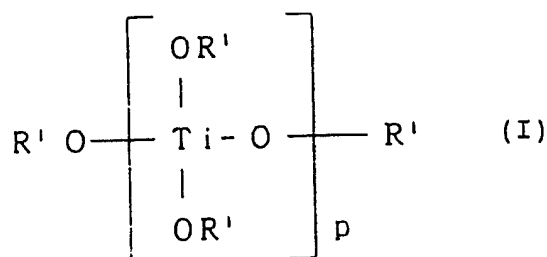


5 式(III)中, m 代表 1 或 2 的整数, q 代表 0 或 1 的整数, m 和 q
之和($m+q$)为 1 或 2, R^2 代表具有 6-20 个碳原子的未取代或取代芳基
或具有 1-20 个碳原子的烷基, 当 m 为 2 时, 两个 R^2 基团各自相同
或不同。

10 生产聚酯的本发明方法包括: 在催化剂的存在下, 聚合包括至
少一种选自芳族二官能羧酸的烷撑二醇酯及其低聚物的聚合原料,
其中所述催化剂包括以下物质的反应产物:

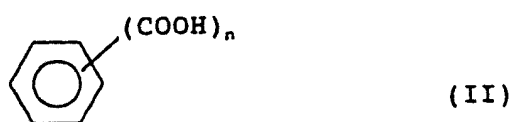
(A) 含有选自以下的至少一个成分的钛化合物组分:

下面通式(I)代表的钛化合物(1):



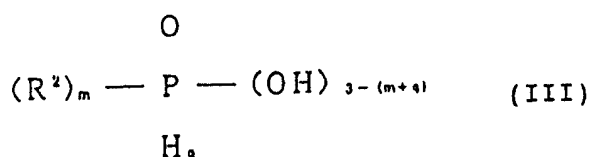
15 式(I)中, R^1 代表具有 1-10 个碳原子的烷基, p 代表 1-3 的整数,
和

钛化合物(2), 由式(I)钛化合物(1)与通式(II)代表的芳族多羧酸或
式(II)的芳族多羧酸的酸酐反应生成的钛化合物(2),



式(II)中, n 代表 2-4 的整数, 以及

磷化合物组分(B), 其含有选自通式(III)的磷化合物(3)的至少一个成分,



5

式(III)中, m 代表 1 或 2 的整数, q 代表 0 或 1 的整数, m 和 q 之和($m+q$)为 1 或 2, R^2 代表具有 6-20 个碳原子的未取代或取代芳基或具有 1-20 个碳原子的烷基, 当 m 为 2 时, 两个 R^2 基团各自相同或不同; 并且

10

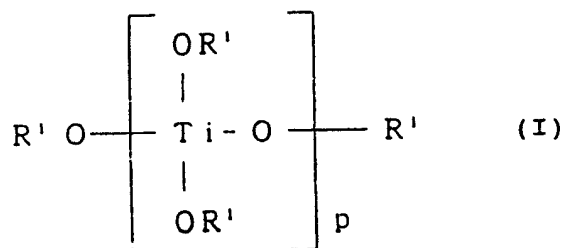
根据催化剂中的毫摩尔钛原子的摩尔量的催化剂量对应聚合原料中含有的芳族二官能羧酸的毫摩尔量的 10-40%.

实施本发明的最佳方式

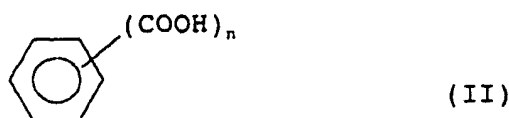
15

生产聚酯的本发明催化剂包含钛化合物组分(A)与磷化合物组分(B)(此后将对其作详细描述)的反应产物。

适用作本发明催化剂的钛化合物组分(A)含有选自由下面通式(I)代表的钛化合物(1)的至少一个成分,

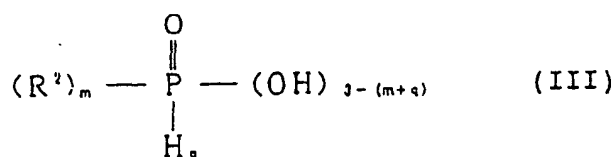


式(I)中, R^1 代表具有 2-10, 优选 3-6 个碳原子的烷基, p 代表 1-3, 优选 1-2 的整数; 钛化合物(2), 通过使通式(I)的钛化合物(1)与下面通式(II)代表的芳族多羧酸或芳族多羧酸的酸酐的反应而获得。



5 式(II)中, n 代表 2-4, 优选 2-3 的整数。

适用作本发明催化剂的磷化合物组分(B)包括选自下面通式(III)代表的磷化合物的至少一个成分,



10 式(III)中, m 代表整数 1 或 2, q 代表整数 0 或 1, m 和 q 之和为 1 或 2, R^2 代表具有 6-20, 优选 6-10 个碳原子的未取代或取代芳基, 或具有 1-20, 优选 2-12 个碳原子的烷基, 当 m 代表整数 2 时, 两个 R^2 基团各自可以相同或不同。

15 在钛化合物组分(A)与磷化合物组分(B)的反应产物中(用作生产聚酯的本发明的催化剂), 优选在钛化合物组分(A)与磷化合物组分(B)的反应产物中, 钛化合物组分(A)的量 m_{Ti} (根据钛原子的摩尔量)与磷化合物组分(B)的量 m_{P} (根据磷原子的摩尔量)之比 $m_{\text{Ti}}/m_{\text{P}}$ 为 1:1-1:4, 更优选 1:1.5-1:2.5。

20 术语“根据钛原子的摩尔量的钛化合物组分(A)的量(m_{Ti})”是指各种钛化合物的摩尔量的产物与在各种钛化合物中每个分子含有的钛原子数目的总和。

同样地, 术语“根据磷原子摩尔量的磷化合物组分(B)的量 m_{P} ”是指各种磷化合物的摩尔量的产物与各种磷化合物中每个分子含有的磷原子数的总和。每分子的式(III)磷化合物只含有一个磷原子。因

此在这种情况下, 根据磷原子摩尔量的各种磷化合物量与每种磷化合物中的实际摩尔量相同。

当反应摩尔比 m_{Ti}/m_p 大于 1:1 时, 即当钛化合物组分(A)过量时, 所得催化剂使得采用所述催化剂生成的聚酯具有难以令人满意的色调(表观白色)和不够的耐热性。另外, 当反应摩尔比 m_{Ti}/m_p 小于 1:4 时, 即当钛化合物组分(A)的量太少时, 所得催化剂可能具有不够的催化活性来生产聚酯。

适用于钛化合物组分(A)的通式(I)的钛化合物(1)包括四烷氧钛, 例如四丁氧钛、四异丙氧钛、四丙氧钛和四乙氧钛; 以及钛酸烷酯如三钛酸八烷酯和二钛酸六烷酯。其中, 优选采用适用于本发明的对磷化合物具有高活性的四烷氧钛。具体而言, 优选四丁氧钛用于本发明。

通过使通式(I)的钛化合物(1)与通式(III)的芳族多羧酸或其酸酐的反应来制备适用于钛化合物(A)的钛化合物(2)。优选通式(II)的芳族多羧酸及其酸酐选自苯二甲酸、1,2,4-苯三酸、苯连三酸和 1,2,4,5-苯四酸和上述酸的酸酐。具体而言, 优选采用对钛化合物(1)具有高活性并且使所得聚合产物对所得聚酯具有高亲合力的 1,2,4-苯三酸酐。

钛化合物(1)与芳族多羧酸或其酸酐的反应可以下面的方法实施: 混合芳族多羧酸或其酸酐进入溶剂从而使部分或全部多羧酸或其酸酐溶解在溶剂中; 将钛化合物(1)滴加至所述混合物; 在 0-200℃ 的温度下加热所述反应混合物 30 分钟或更长, 优选在 30-150℃ 下加热 40-90 分钟。

在这个反应中, 对反应压力没有明确的限制, 可以在大气压下充分实施所述反应。用于上述反应的溶剂可以选自能够溶解其中部分或全部式(II)化合物或其酸酐的那些溶剂。优选所述溶剂选自乙醇、乙二醇、亚丙基二醇、1,4-丁二醇、苯和二甲苯。

对钛化合物(1)与式(II)化合物或其酸酐的反应摩尔比没有明确限制。然而, 如果钛化合物(1)的比例过高, 所得聚酯可能具有难以令

人满意的色调和太低的软化温度。如果钛化合物(1)的比例过低,所得催化剂可能具有不够的催化活性来促进聚合反应。

因此,钛化合物(1)与式(II)化合物或其酸酐的反应摩尔比优选为2/1-2/5。在未精制或采用重结晶剂如丙酮、甲醇和/或乙酸乙酯对上面所述的反应产物进行重结晶的精制后,可以使反应产物与上面所述的磷化合物(3)进行反应。

在适用于磷化合物组分(B)的通式(III)代表的磷化合物(3)中, R^2 代表的 C_6-C_{20} 芳基或 C_1-C_{20} 烷基可以没有取代基或具有一个或多个取代基。所述取代基包括如羧基、烷基、羟基和氨基。

通式(III)的磷化合物(3)选自如苯基膦酸、甲基膦酸、乙基膦酸、丙基膦酸、异丙基膦酸、丁基膦酸、甲苯基膦酸、二甲苯基膦酸、联苯基膦酸、萘基膦酸、蒽基膦酸、2-羧基苯基膦酸、3-羧基苯基膦酸、4-羧基苯基膦酸、2,3-二羧基苯基膦酸、2,4-二羧基苯基膦酸、2,5-二羧基苯基膦酸、2,6-二羧基苯基膦酸、3,4-二羧基苯基膦酸、3,5-二羧基苯基膦酸、2,3,4-三羧基苯基膦酸、2,3,5-三羧基苯基膦酸、2,3,6-三羧基苯基膦酸、2,4,5-三羧基苯基膦酸、2,4,6-三羧基苯基膦酸、苯基次膦酸、甲基次膦酸、乙基次膦酸、丙基次膦酸、异丙基次膦酸、丁基次膦酸、甲苯基次膦酸、二甲苯基次膦酸、联苯基次膦酸、二苯基次膦酸、二甲基次膦酸、二乙基次膦酸、二丙基次膦酸、二异丙基次膦酸、二丁基次膦酸、二甲苯基次膦酸、二甲苄基次膦酸、二联苯基次膦酸、萘基次膦酸、蒽基次膦酸、2-羧基苯基次膦酸、3-羧基苯基次膦酸、4-羧基苯基次膦酸、2,3-二羧基苯基次膦酸、2,4-二羧基苯基次膦酸、2,5-二羧基苯基次膦酸、2,6-二羧基苯基次膦酸、3,4-二羧基苯基次膦酸、3,5-二羧基苯基次膦酸、2,3,4-三羧基苯基次膦酸、2,3,5-三羧基苯基次膦酸、2,3,6-三羧基苯基次膦酸、2,4,5-三羧基苯基次膦酸、2,4,6-三羧基苯基次膦酸、双(2-羧基苯基)次膦酸、双(3-羧基苯基)次膦酸、双(4-羧基苯基)次膦酸、双(2,3-二羧基苯基)次膦酸、双(2,4-二羧基苯基)次膦酸、双(2,5-

二羧基苯基)次膦酸、双(2,6-二羧基苯基)次膦酸、双(3,4-二羧基苯基)次膦酸、双(3,5-二羧基苯基)次膦酸、双(2,3,4-三羧基苯基)次膦酸、双(2,3,5-三羧基苯基)次膦酸、双(2,3,6-三羧基苯基)次膦酸、双(2,4,5-三羧基苯基)次膦酸、双(2,4,6-三羧基苯基)次膦酸。

- 5 由钛化合物组分(A)和磷化合物组分(B)来制备所述催化剂的方法如下：通过如混合包括至少一种式(III)的磷化合物(3)的组分(B)进入溶剂从而在所述溶剂中溶解部分或全部磷化合物组分(B)；将钛化合物组分(A)滴加至组分(B)混合物中；在 0-200℃ 的温度下加热所得反应系统 30 分钟或更长，优选在 60-150℃ 下加热 40-90 分钟。在这个
- 10 反应中，对于反应压力没有明确限制。所述反应可以在压力(0.1-0.5MPa)，或大气压，或减压(0.001-0.1Pa)下实施，但通常在大气压
- 下实施。

- 适用于组分(A)(含有用于制备催化剂的式(III)磷化合物(3))的溶剂并不限于具体溶剂，只要所述溶剂能够溶解其中至少部分磷化合物组分(B)。优选所述溶剂含有至少一种选自如乙醇、乙二醇、亚丙
- 15 基二醇、1,4-丁二醇、苯和二甲苯的组分。具体而言，所述溶剂含有与制备目标聚酯的相同二元醇组分的二元醇化合物。

- 在上述催化剂制备反应中，在所述反应系统中建立钛化合物组分(A)和磷化合物组分(B)的混合比，使得在由钛化合物组分(A)和磷
- 20 化合物组分(B)生成的反应产物和包含于所得催化剂中，根据组分(A)中所含的钛原子摩尔量 m_{Ti} 的钛化合物组分(A)的量与根据组分(B)中所含的磷原子摩尔量 m_p 的磷化合物组分(B)的量之比 m_{Ti}/m_p 为 1:1-1:4。优选的反应摩尔比为 1:1-1:3。

- 通过如离心沉降处理或过滤，将钛化合物组分(A)与磷化合物组
- 25 分(B)的反应产物从其反应系统中分离出来，并且所述分离反应产物可以不经精制，用作生产聚酯的催化剂或者，所述分离反应产物可以通过如重结晶剂如丙酮、甲醇和/水重结晶进行精制，并且精制产物可以用作催化剂。

在生产本发明聚酯的方法中，在上述催化剂的存在下，使含有至少一种选自芳族二官能羧酸的烷撑二醇酯和它的低聚合度的聚合物(低聚物)的组分的聚合原料进行聚合。

5 在用来生产聚酯的本发明方法中，基于包含于聚合原料中的芳族二官能羧酸的总毫摩尔量，建立其中所含钛原子的总毫摩尔量的催化剂量为 10-40%。所述催化剂量优选为上述相同基准的 10-25%。如果催化剂的用量小于 10%，促进聚合原料的聚合反应的催化剂效果不够，因此聚酯的生产效率不够，因此不能获得具有目标聚合度的聚酯。同时，如果所述催化剂的用量大于 40%，所得聚酯具有难以令人满意的色调(b 值)并且轻微变黄，因而在实践中具有难以令人满意的 10 应用性。

在用作生产聚酯的本发明方法的聚合原料的芳族二官能羧酸烷撑二醇酯中，优选所述芳族二官能羧酸选自对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸、联苯二甲酸、二苯砜二羧酸、二苯基醚二甲酸、联 15 苯醚二甲酸、二苯氧乙二羧酸、 β -氢化乙氧苯甲酸，更优选为对苯二甲酸和萘二甲酸。并且，优选所述烷撑二醇选自乙二醇、亚丙基二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇和 1,6-己二醇。

可以由任意方法来生产芳族二官能羧酸的烷撑二醇酯和/或低聚物。它们通常由芳族二官能羧酸或其生成酯的衍生物与烷撑二醇或其生成酯的衍生物的热反应来进行生产。 20

例如，以下将对用作聚对苯二甲酸乙二酯的聚合原料的对苯二甲酸乙二醇酯及其低聚物进行解释说明。它们通常由对苯二甲酸与乙二醇进行直接酯化，或对苯二甲酸的低级烷基酯与乙二醇进行酯交换，或由对苯二甲酸与环氧乙烷进行加成反应来生产。

25 同样地，以下将对用作聚对苯二甲酸丙二酯的聚合原料的对苯二甲酸的亚丙基二醇酯和/或其低聚物进行解释说明。它们通常由对苯二甲酸与亚丙基二醇进行直接酯化，或对苯二甲酸的低级烷基酯与亚丙基二醇进行酯交换，或由对苯二甲酸与氧杂环丁烷进行加成

反应来生产。

上述芳族二官能羧酸的烷撑二醇酯和/或其低聚物可以与其它能与上述酯或低聚物进行共聚的二官能羧酸酯(作为其它组分)一起使用, 所述其它组分的量为酸组分总摩尔量的 10%(摩尔)或更少, 优选 5%(摩尔)或更少, 只要其它组分不会引起本发明方法的效果的显著下降。

优选的可共聚的其它组分可以选自酸组分的酯, 所述酸组分包括选自以下的至少一个组分: 如脂族和环脂族二官能二羧酸如己二酸、癸二酸和 1,4-环己二羧酸以及羟基羧酸如- β -羟基乙氧苯甲酸和对羟基苯甲酸, 二元醇组分包括选自以下的至少一个组分: 脂族环脂族和芳族二醇化合物如具有 2 或更多个碳原子的烷撑二醇、1,4-环己烷二甲醇、新戊基二醇、双酚 A 或双酚 S 以及聚氧化烯二元醇, 或者酯的酸酐。可以单独或以其两种或更多种的混合物来使用所述其它组分。所述共聚物中的其它组分的量必须在上述范围内。

在生产聚酯的本发明方法中, 催化剂加入聚合原料的方法可以在芳族二官能羧酸-烷撑二醇酯或其低聚物的聚合反应之前的任意阶段实施, 并且催化剂加入法可以任意常规方法来实施。例如, 当制备芳族二官能羧酸酯完成后, 可以将催化剂溶液或淤浆加入制备系统以开始聚合反应, 或者在制备芳族二官能羧酸酯之前, 与原料一起或在原料加入反应系统后, 将所述催化剂加入所述反应系统。

在本发明方法中, 对于生产聚酯的条件没有明确的限制。优选在 230-320℃ 的温度下, 或者在大气压下或在减压下如 0.1Pa-0.1Mpa 下, 或者在上述温度和上述压力的组合条件下, 实施所述聚合反应 15-300 分钟。

在本发明方法中, 在聚酯生产过程的任意阶段, 任选将稳定剂如磷酸三甲酯和其它添加剂如抗氧化剂、紫外线吸收剂、阻燃剂、荧光增白剂、去光剂、色调调节剂和消泡剂加入所述反应系统。

另外, 为了在聚酯生产过程中精确调节聚酯的色调, 包含选自

5 以下的至少一个组分的色调调节剂可以混合至反应系统中：有机蓝着色颜料如 ago、三亚苯基乙烷、guinoline、蒽醌和酞菁蓝着色颜料以及无机蓝着色颜料。同样地，在生产聚酯的本发明方法中，作为聚酯的色调调节剂的常规含钴无机蓝着色颜料(引起聚酯的熔融热稳定性下降)不是必不可少的，因此本发明的所得聚酯优选基本没有钴。

10 由本发明方法获得的聚酯的 L 值通常为 80.0 或更大，b 值为-2.0 至 5.0(根据 HUNTER 色差仪测量)。如果 L 值小于 80.0，所得聚酯可能具有太低的白度并因此不能形成具有高白度和具有实际用途的成形聚酯制品。同样地，如果 b 值小于-2.0，所得聚酯可能具有太高的蓝变效应(blueing effect)，而聚酯的泛黄效应可能较低。另外，如果 b 值大于 5.0，所得聚酯可能具有太高的泛黄效应，由此不能用于成形聚酯制品的实际生产。

在由本发明方法制备的聚酯中，L 值优选为 82 或更高，更优选为 83 或更高，b 值优选为-1.0 至 4.5，更优选为 0.0 至 4.0。

15 由本发明方法获得的聚酯的 L 值和 b 值通过下面的方法来测量。

也说是说，在 290℃ 温度和真空下熔融所述聚酯样品 10 分钟，在铝板上将熔融聚酯制成具有 3.0 ± 1.0 mm 厚的板材，形成后马上将聚酯板放入冰水中进行冷却，将冷却的板在 160℃ 下干燥 1 小时，将经干燥的聚酯板进行结晶处理，所得板放置于具有标准白度的板上以提供用于色差仪的准备，通过 HUNTER 色差仪(型号：CR-200，
20 由 MINOLTA CO.制造)测量所述板表面的色度。

25 由本发明方法生产的聚酯基本不含来自色调调节钴化合物的钴原子。含钴原子的聚酯是不利的，因为聚酯具有较低的熔融热稳定性并且容易分解。术语“基本不含钴原子的聚酯”是指没有采用钴化合物作为色调调节剂或聚合催化剂生成的聚酯，因此所述聚酯没有来自上述钴化合物的钴原子。因此，本发明聚酯可能含有来自用于不同于色调调节剂和催化剂的其它目的而加入聚酯的钴化合物的钴原子。

本发明聚酯优选含有平均颗粒尺寸为 $3\mu\text{m}$ 或更大(限制在 500 粒/克或更低)的固体外来杂质。当所述外来杂质颗粒含量限制在 500 粒/克或更少时, 熔融成形法的过滤器的阻塞和熔纺法中的反压的增加受到显著限制。外来杂质颗粒的含量更优选为 450 粒/克或更少, 更
5 优选 400 粒/克或更少。

在本发明的聚酯中, 当在 290°C 温度的氮气氛围中加热 15 分钟时, 聚酯分子的主链破损的数目优选限制在 4.0 当量/1000 千克或更少。当聚酯分子的主链的破损数为 4.0 当量/1000 千克或更少时, 熔
10 纺法中聚酯的变质明显受到限制, 因此可以提高成形制品的机械性能和色调。聚酯分子的主链的上述破损数更优选为 3.8 当量/1000 千克或更少, 更加优选为 3.5 当量/1000 千克或更少。

在本发明的聚酯中, 对于其特性粘度没有明确的限制。通常聚酯的特性粘度优选为 0.55-1.0。当特性粘度在上述范围内时, 可以容易地实施熔融加工, 所得成形制品具有高的机械强度。聚酯的上述
15 特性粘度的范围更优选为 0.60-0.90, 更加优选为 0.62-0.80。

聚酯的粘度在 35°C 的温度下在邻氯苯酚的溶液中进行测量。

实施例

本发明将通过以下的不对本发明范围具有限制作用的实施例进行说明。在这些实施例中, 上面所述的特性粘度、色调、催化剂的
20 钛含量、外来杂质颗粒的数量、粘附在熔纺管口周围的外来杂质层以及熔融热稳定性通过以下方法进行测量。

(1) 特性粘度

聚酯聚合物的特性粘度通过在 35°C 的温度下测量聚酯聚合物的
25 邻氯苯酚溶液的粘度而得到。

(2) 色调(L 值和 b 值)

在 290°C 温度的真空下熔融聚合物样品 10 分钟, 在铝板上使熔融聚合物形成厚度 3.0 ± 1.0 毫米的板, 并在形成后马上将所述聚合物

- 板放入冰水中快速冷却，在 160℃ 下将冷却板进行结晶处理 1 小时，将结晶聚合物板置于具有标准白度的板上，并准备好色差仪(HUNTER 型色差仪，型号：CR-200，由 MINOLTA CO.制造)，通过采用色差仪来测量聚合物板表面的 Hunter L 值和 b 值。L 值代表亮度，L 值越大，亮度越大。b 值越大，泛黄效应程度越强。

(3) 催化剂的钛含量

催化剂化合物的钛含量通过采用荧光 X 射线测量仪来测量(型号：3270，由 RIGAKU K.K.制造)。

(4) 熔融热稳定性

- 将聚酯粒料放入置于 290℃ 的氮气氛围浴中的 10 毫米外径、8 毫米内径以及 250 毫米长度的玻璃管中 15 分钟从而将其熔化。在如上所述的热处理之前和之后，测量聚酯粒料的特性粘度的差值。由特性粘度的差值，每 1000 千克聚酯聚合物的聚酯分子主链的破损数(当量)根据下面方程进行计算：

15. 主链的破损数(当量/1000 千克)

$$= \left\{ \left[\frac{IV_1}{3.07 \times 10^{-4}} \right]^{-1.30} - \left[\frac{IV_0}{3.07 \times 10^{-4}} \right]^{-1.30} \right\} \times 10^{-6}$$

方程中， IV_0 代表热处理前聚酯的特性粘度， IV_1 代表热处理后聚酯的特性粘度。

(5) 熔融挤出管口周围粘附的外来杂质层

- 20 在 290℃ 下对聚酯进行造粒并熔化，通过各自孔径为 0.15mm 的 12 个管口将所述聚酯熔体进行挤出(引出速度为 600 米/分钟，2 天)。

测量粘附在熔融挤出管口周围的外来杂质层的高度。

- 粘附的外来杂质层越高，聚酯熔体的挤出丝流的抗弯曲性越低，聚酯成形性质越差。即粘附的外来杂质层的高度是聚酯成形性质的一个参数。

(6) 外来杂质颗粒的数目

将 100 毫克量的聚合物样品溶于 20 毫升六氟异丙醇, 在 25℃ 温度和 2.6kPa 的减压下将所得溶液通过 3 μ m 开孔尺寸、2.5cm 直径的聚四氟乙烯膜过滤器(商标: T300A, 由 ADVANTEC K.K.制造)进行过滤。收集在过滤器上的外来杂质颗粒的数量通过采用光学显微镜进行计数, 并计算每克聚合物的外来颗粒含量。

实施例 1

催化剂(A)的制备

将 2.5 份(重量)的乙二醇溶于 0.8 份(重量), 随后滴加 0.7 份(重量, 基于 1,2,4-苯三酸酐的摩尔量, 对应 0.5%(摩尔))四丁氧钛进入所得溶液。随后将所得反应系统保持 80℃ 温度 60 分钟从而使四丁氧钛与 1,2,4-苯三酸酐反应并老化所述反应产物。此后, 将所述反应系统冷却至室温, 与 15 份(重量)丙酮混合, 并通过过滤收集所得沉淀物, 在 100℃ 的温度下干燥 2 小时。所得反应产物(钛化合物(2))的钛含量为 11.5%(重量)。

随后, 通过在 120℃ 下加热 10 分钟, 将 3.6 份(重量)苯基膦酸溶于 131 份(重量)乙二醇中。往 134.5 份(重量)所得乙二醇溶液中再加入 40 份(重量)的乙二醇, 在所得溶液中, 溶解 5.0 份(重量)的上述钛化合物(2)。在 120℃ 温度下搅拌所得反应系统 60 分钟从而生成钛化合物(2)与苯基膦酸的反应产物。获得含有白色催化剂(A)淤浆的反应产物。催化剂(A)淤浆的钛含量为 0.3%(重量)。

聚酯的制备

在 240℃ 的温度下, 使 166 份(重量)的对苯二甲酸与 75 份(重量)的乙二醇进行酯化反应, 将所得反应产物置于配有精馏柱的聚合烧瓶中, 并与作为聚合催化剂的催化剂(A)淤浆 0.95 份(重量, 基于对苯二甲酸的摩尔量, 根据钛原子数对应 20×10^{-3} %(摩尔))以及含有

0.0002 份(重量)的 TERAZOLE BLUE 的色调调节剂进行混合。在大气压下将所得反应系统加热至 285℃ 温度 30 分钟; 进一步在 4.0kPa(30mmHg)减压下在上述温度下加热 15 分钟; 再进一步在上述温度下加热 110 分钟, 同时逐渐降低反应压力, 并搅拌所述反应系统完成所述反应。当所述反应完成时, 烧瓶内的温度为 285℃, 最终反应压力为 49.3Pa(0.37mmHg)。所得聚酯的特性粘度为 0.640。

测试结果列于表 1。

实施例 2-5 和比较实施例 1-4

在实施例 2-5 和比较实施例 1-4 中, 各自通过与实施例 1 相同的方法制备催化剂, 通过与实施例 1 相同的方法制备聚酯, 不同之处在于: 催化剂的 P/Ti 摩尔比, 聚酯生产中所用的催化剂量发生了变化, 它们列于表 1。测试结果列于表 1。

实施例 6

催化剂(B)的制备

在 120℃ 下加热 153 份(重量)乙二醇与 3.2 份(重量)苯基膦酸的混合物 10 分钟从而提供溶液。往 134.6 份(重量)乙二醇溶液中滴加 3.4 份(重量)的四丁氧钛, 在 120℃ 的温度下搅拌所得反应系统 60 分钟。获得作为催化剂(B)的含钛化合物(1)的白色淤浆。所述淤浆的钛含量为 0.3%(重量)。

聚酯的制备

通过与实施例 1 相同的方法制备聚酯, 不同之处在于: 由上述方法制备的催化剂(B)用作聚合催化剂。测试结果列于表 1。

实施例 7

聚酯的制备

往配有精馏柱的反应容器中加入 194 份(重量)的对苯二甲酸二甲酯、124 份乙二醇(重量)以及 0.12 份(重量)乙酸钙; 在 220℃ 的温度

下使加入的混合物进行酯交换反应；通过蒸发脱除所得的理论量的
甲醇后，往所述反应混合物中加入 0.09 份(重量)的磷酸从而完成反应的
的第一阶段。随后将上述反应混合物置于配有精馏柱的聚合烧瓶中，
并与含有由与实施例 1 相同的方法制备的催化剂(A)淤浆的聚合催化
5 剂(其量为 3.2 份(重量)，对应根据钛原子摩尔量的钛化合物(2)的含量
为 $20 \times 10^{-3}\%$ ，基于对苯二甲酸二甲酯的摩尔量)和 0.0002 份(重量)含
有 TERAZOLE BLUE 的色调调节剂混合。在大气压下将所得反应系
统加热至 285°C 的温度 30 分钟并进一步在上述温度和减压
($4.0\text{kPa}(30\text{mmHg})$)下加热 15 分钟来实施所述反应；在反应系统的内
10 压逐渐降低后，在上述温度下进一步加热 110 分钟，同时搅拌所述
反应系统从而完成所述反应。在烧瓶中，最终内温为 285°C ，最终内
压为 $49.3\text{Pa}(0.37\text{mmHg})$ 。

所得聚酯的特性粘度为 0.640。聚酯的测试结果列于表 1。

15 比较实施例 5

由与实施例 7 相同的方法制备聚酯，不同之处在于：采用四丁
氧钛作为聚合催化剂，控制催化剂量和催化剂淤浆量使得根据钛原
子摩尔量的这种催化剂的量为 $20 \times 10^{-3}\%$ (基于对苯二甲酸二甲酯的摩
尔量)。测试结果列于表 1。

20

实施例 8

聚酯的制备

由与实施例 7 相同的方法制备聚酯，不同之处在于：采用与实
施例 6 相同的催化剂(B)淤浆作为聚合催化剂。

25 测试结果列于表 1。

比较实施例 6

催化剂(C)的制备

将 1,2,4-苯三酸酐溶于 0.80 份(重量)的乙醇。往所得溶液中滴加

0.64 份(重量)的四丁氧钛, 在 80℃ 的温度下, 将所得反应系统置于大气压的空气中 60 分钟, 使四丁氧钛与 1,2,4-苯三酸酐反应并老化所述反应产物。在所述反应和老化后, 将所述反应系统冷却至室温并与 15 份(重量)的丙酮进行混合, 通过过滤收集所得的沉淀物。所得
5 催化剂(C)的钛含量为 12%(重量)。

聚酯的制备

由与实施例 7 相同的方法制备聚酯, 不同之处在于: 采用上述催化剂(C)作为聚合催化剂, 控制催化剂浓度和催化剂(C)淤浆的量, 使得根据钛原子摩尔量的催化剂(C)的量为 $20 \times 10^{-3}\%$ (基于对苯二甲酸二甲酯的摩尔量)。
10

测试结果列于表 1。

比较实施例 7

催化剂(D)的制备

由与实施例 1 公开的用于催化剂(A)相同的方法制备催化剂(D), 不同之处在于: 3.6 份(重量)的苯基膦酸由 3.6 份(重量)的亚磷酸苯酯代替。获得白色的催化剂(D)淤浆。所述淤浆的钛含量为 0.3%(重量)。
15

聚酯的制备

由与实施例 7 相同的方法制备聚酯, 不同之处在于: 采用 3.2 份(重量, 对应的钛原子的摩尔量为 $20 \times 10^{-3}\%$ (基于对苯二甲酸二甲酯的摩尔量))由上述方法制备的催化剂(D)。测试结果列于表 1。
20

比较实施例 8

由与实施例 7 相同的方法制备聚酯, 不同之处在于: 采用三氧化二锑作为聚合催化剂, 建立催化剂淤浆中的催化剂的含量以及催化剂淤浆的量, 从而将催化剂淤浆中的锑原子摩尔量调节至 $27 \times 10^{-3}\%$ (基于对苯二甲酸二甲酯的摩尔量)。
25

测试结果列于表 1。

表 1

项目 实施例号		催化剂		聚酯的性质					粘附在 熔纺管 口周围 的外来 杂质层 的高度 (μm)
		P/Ti 摩尔 比	催化 剂量 ($\times 10^{-3}$ %)	特性 粘度 (dl/g)	色调		主链破 损数 (当量 /1000 千 克)	外来杂 质颗粒 的数量 (粒子/ 克)	
					L	b			
实施例	1	2.0	20	0.640	86.0	1.7	3.0	320	5
	2	1.0	20	0.640	85.6	2.2	3.4	290	7
	3	3.0	20	0.641	86.0	2.5	2.7	340	6
	4	2.0	10	0.639	85.4	2.5	2.3	280	6
	5	2.0	30	0.639	85.2	3.2	3.6	360	7
	6	2.0	20	0.640	85.0	4.0	3.0	330	8
	7	2.0	20	0.640	85.2	4.2	3.8	380	9
	8	2.0	20	0.640	85.3	4.4	4.2	400	9
比较实 施例	1	0.5	20	0.640	85.4	7.4	5.7	420	9
	2	3.5	20	没有实施反应					
	3	2.0	5	没有实施反应					
	4	2.0	45	0.640	84.1	7.2	5.0	520	9
	5	-	20	0.640	82.1	9.3	5.9	720	5
	6	-	20	0.640	84.2	5.2	5.3	590	8
	7	2.0	20	0.640	84.1	5.8	3.6	530	9
	8	- (Sb_2O_3)	25	0.639	84.5	0.3	3.5	400	49

实施例 9

催化剂(E)的制备

- 5 将 2.5 份(重量)的乙二醇溶于 0.8 份(重量)的 1,2,4-苯三酸酐中;
往所得溶液中滴加 0.7 份(重量)的四丁氧钛(对应 0.5%(摩尔), 基于
1,2,4-苯三酸酐的摩尔量), 使所得反应系统保持在 80℃ 的温度下 60
分钟, 使四丁氧钛与 1,2,4-苯三酸酐反应并老化所述反应产物。此后,
将所述反应系统冷却至室温, 与 15 份(重量)丙酮混合, 通过 5 号滤
10 纸收集所得的沉淀物并在 100℃ 的温度下干燥 2 小时。所得反应产物
(钛化合物(2))的钛含量为 11.5%(重量)。

随后将 5.6 份(重量)的 3,5-二羧基苯基膦酸与 129 份(重量)的乙二醇混合并通过在 120℃ 的温度下加热 10 分钟进行溶解。往所得 134.5 份(重量)乙二醇溶液中进一步加入 40 份(重量)的乙二醇, 在所得溶液中溶解 5.0 份(重量)的上述钛化合物(2)。在 120℃ 的温度下搅拌所得反应系统 60 分钟。获得轻微变黄的透明的催化剂(E)溶液。所述催化剂(E)溶液的钛含量为 0.3%(重量)。

聚酯的制备

在 240℃ 的温度下, 使 166 份(重量)的对苯二甲酸和 75 份(重量)的乙二醇进行酯化反应, 将所得反应产物置于配有精馏柱的聚合烧瓶中, 并与作为聚合催化剂的 0.95 份(重量)的催化剂溶液(E)(对应钛原子的摩尔量为 $20 \times 10^{-3}\%$ (基于对苯二甲酸的摩尔量))和含有 TERAZOLE BLUE 的 0.0002 份(重量)的色调调节剂混合。在 285℃ 的温度和大气压下加热所得反应系统 30 分钟; 在上述温度和 4.0kPa(30 mmHg)的减压下进一步加热 15 分钟; 在上述温度下再进一步加热 110 分钟, 同时逐渐降低反应压力并搅拌所述反应系统, 从而完成所述反应。当所述反应完成后, 烧瓶内的温度为 285℃, 最终反应压力为 49.3Pa(0.37 mmHg)。所得聚对苯二甲酸乙二醇酯的特性粘度为 0.640。

测试结果列于表 2。

20 实施例 10-13 和比较实施例 9-12

在实施例 10-13 和比较实施例 9-12 中, 由与实施例 9 中用于催化剂(E)相同的方法制备催化剂(A), 由与实施例 9 相同的方法制备聚酯, 不同之处为: 催化剂的 P/Ti 摩尔比, 以及用于生产聚酯的催化剂的量发生了改变(如表 2 所示)。测试结果列于表 2。

25

实施例 14

催化剂(F)的制备

在 120℃ 下加热 151.2 份(重量)乙二醇和 5.0 份(重量)的 3,5-二羧

基苯基膦酸的混合物 10 分钟从而提供溶液。往 134.6 份(重量)乙二醇溶液中滴加 3.4 份(重量)四丁氧钛, 在 120℃ 的温度下搅拌所得反应系统 60 分钟。获得轻微变黄的透明的催化剂(F)溶液。所述催化剂(F)溶液的钛含量为 0.3%(重量)。

5 聚酯的制备

由与实施例 9 相同的方法制备聚酯, 不同之处在于采用由上述方法制备的催化剂(F)作为聚合催化剂。测试结果列于表 2。

实施例 15

10 聚酯的制备

往配有精馏柱的反应容器中加入 194 份(重量)的对苯二甲酸二甲酯, 124 份(重量)的乙二醇和 0.12 份(重量)乙酸钙; 在 220℃ 的温度下使加入的混合物进行酯交换反应; 在通过蒸发脱除理论量所得的甲醇后, 往所述反应混合物中加入 0.09 份(重量)磷酸从而完成反应的第一阶段。随后将上述反应混合物置于配有精馏柱的聚合烧瓶中, 并与作为聚合催化剂的 3.2 份(重量)(对应钛原子摩尔量 $20 \times 10^{-3}\%$, 基于对苯二甲酸二甲酯的量)的催化剂(E)溶液和 0.0002 份(重量)的含 TERAZOLE BLUE 的色调调节剂混合。在大气压和 285℃ 的温度下加热所得的反应系统 30 分钟并进一步在 4.0kPa (30 mmHg)的减压及
15 上述温度下加热 15 分钟从而继续所述反应; 在逐渐降低反应系统的内压后, 在上述温度下进一步加热所述反应系统 110 分钟, 同时搅拌所述反应系统从而完成所述反应。烧瓶内的温度为 285℃, 最终内压为 49.3 Pa(0.37 mmHg)。
20

所得聚对苯二甲酸乙二酯的特性粘度为 0.640。聚酯的测试结果
25 列于表 2。

实施例 16

聚酯的制备

由与实施例 15 相同的方法制备聚酯，不同之处在于：用催化剂 (F)溶液代替催化剂(E)溶液作为聚合催化剂。

测试结果列于表 2。

表 2

项目 实施例号		催化剂		聚酯的性质					粘附在 熔纺管 口周围 的外来 杂质层 的高度 (μm)
		P/Ti 摩 尔比	催化 剂量 (x ⁻³ %)	特性 粘度 (dl/g)	色调		主链破 损数 (当量 /1000 千 克)	外来杂 质颗粒 的数量 (粒子/ 克)	
					L	b			
实施例	9	2.0	20	0.640	86.0	1.5	2.9	300	5
	10	1.0	20	0.639	85.8	2.0	3.3	300	6
	11	3.0	20	0.639	86.2	2.2	2.6	330	8
	12	2.0	10	0.641	85.3	2.3	2.3	290	8
	13	2.0	30	0.640	85.2	3.0	3.6	360	9
	14	2.0	20	0.640	84.9	3.6	2.9	340	7
	15	2.0	20	0.640	85.2	4.0	3.6	390	9
	16	2.0	20	0.639	85.4	4.1	4.0	410	9
比较实 施例	9	0.5	20	0.640	85.2	7.7	5.6	420	10
	10	3.5	20	没有实施反应					
	11	2.0	5	没有实施反应					
	12	2.0	45	0.640	84.0	7.2	4.9	540	10

5

实施例 17

催化剂(G)的制备

将 2.5 份(重量)的乙二醇溶于 0.8 份(重量)1,2,4-苯三酸酐中；往
所得溶液中滴加 0.7 份(重量, 基于 1,2,4-苯三酸酐的摩尔量, 对应 0.5%
10 摩尔)的四丁氧钛, 在 80℃ 的温度下将所得反应系统保持 60 分钟从
而使四丁氧钛与 1,2,4-苯三酸酐反应并老化所述反应产物。此后, 将
所述反应系统冷却至室温, 与 15 份(重量)的丙酮进行混合, 通过 5
号滤纸过滤收集所得的沉淀物并在 100℃ 的温度下干燥 2 小时。所得
反应产物(钛化合物(2))的钛含量为 11.5%(重量)。

随后, 通过在 120℃ 下加热 10 分钟, 将 5.2 份(重量)的二苯基次
磷酸溶于 136 份(重量)的乙二醇。往所得 141.2 份(重量)的乙二醇溶
液中再加入 40 份(重量)的乙二醇, 并在所得溶液中溶解 5.0 份(重量)
上述钛化合物(2)。在 120℃ 的温度下搅拌所得反应系统 60 分钟从而
5 生成钛化合物(2)和二苯基次磷酸的反应产物。获得轻微黄色透明的
催化剂(G)溶液。所述催化剂(G)溶液淤浆中的钛含量为 0.3%(重量)。

聚酯的制备

在 240℃ 的温度下, 使 166 份(重量)的对苯二甲酸和 75 份(重量)
的乙二醇进行酯化反应, 将所得酯化产物置于配有精馏柱的聚合烧
10 瓶中, 并与作为聚合催化剂的 0.95 份(重量)催化剂(G)溶液(对应钛原
子摩尔量为 $20 \times 10^{-3}\%$ (基于对苯二甲酸的摩尔量))和含有 TERAZOLE
BLUE 的 0.0002 份(重量)的色调调节剂混合。在 285℃ 的温度和大气
压下加热所得反应系统 30 分钟; 在上述温度和 4.0kPa(30 mmHg)的
减压下进一步加热 15 分钟; 在上述温度下再进一步加热 110 分钟,
15 同时逐渐降低反应压力并搅拌所述反应系统, 从而完成所述反应。
当所述反应完成后, 烧瓶内的最终温度为 285℃, 最终反应压力为
49.3Pa(0.37 mmHg)。所得聚对苯二甲酸乙二酯的特性粘度为 0.640。

测试结果列于表 3。

20 实施例 18-21 和比较实施例 13-16

在各个实施例 18-21 和比较实施例 13-16 中, 采用与实施例 17
中催化剂(G)相同的方法制备催化剂, 并采用与实施例 17 相同的方法
制备聚酯, 不同之处在于: 改变生产聚酯中的催化剂的 P/Ti 摩尔比,
催化剂的用量(如表 3 所示)。测试结果列于表 3。

25

实施例 22

催化剂(H)的制备

在 120℃ 下加热 147.3 份(重量)乙二醇与 4.4 份(重量)二苯基次磷

酸的混合物 10 分钟从而提供溶液。往 151.7 份(重量)的乙二醇溶液中滴加 3.4 份(重量)的四丁氧钛, 在 120℃ 的温度下加热并搅拌所得反应系统 60 分钟。获得含有催化剂(H)的轻微变黄的透明溶液。所述催化剂 1H)溶液中的钛含量为 0.3%(重量)。

5 聚酯的制备

采用与实施例 17 相同的方法制备聚酯, 不同之处为采用由上述方法制备的催化剂(H)作为聚合催化剂。测试结果列于表 3。

实施例 23

10 聚酯的制备

往配有精馏柱的反应容器中加入 194 份(重量)的对苯二甲酸二甲酯, 124 份(重量)的乙二醇和 0.12 份(重量)乙酸钙; 在 220℃ 的温度下使加入的混合物进行酯交换反应; 在通过蒸发脱除理论量所得的甲醇后, 往所述反应混合物中加入 0.09 份(重量)磷酸从而完成反应的第一阶段。随后将上述反应混合物置于配有精馏柱的聚合烧瓶中, 并与作为聚合催化剂的含有 3.2 份(重量)(对应钛原子摩尔量 $20 \times 10^{-3}\%$, 基于对苯二甲酸二甲酯的摩尔量)的催化剂(G)溶液和 0.0002 份(重量)的含 TERAZOLE BLUE 的色调调节剂进行混合。在大气压和 285℃ 的温度下加热所得的反应系统 30 分钟并进一步在 4.0kPa (30 mmHg) 的减压及上述温度下加热 15 分钟从而继续所述反应; 在逐渐降低反应系统的内压后, 在上述温度下进一步加热所述反应系统 110 分钟, 同时搅拌所述反应系统从而完成所述反应。烧瓶内的最终温度为 285℃, 最终内压为 49.3 Pa(0.37 mmHg)。

所得聚对苯二甲酸乙二酯的特性粘度为 0.640。聚酯的测试结果列于表 3。

实施例 24

聚酯的制备

由与实施例 23 相同的方法制备聚酯，不同之处采用催化剂(H)溶液作为聚合催化剂。

测试结果列于表 3。

表 3

项目 实施例号		催化剂		聚酯的性质					粘附在 熔纺管 口周围 的外来 杂质层 的高度 (μm)
		P/Ti 摩 尔比	催化 剂量 (x ⁻³ %)	特性 粘度 (dl/g)	色调		主链破 损数 (当量 /1000 千 克)	外来杂 质颗粒 的数量 (粒子/ 克)	
					L	b			
实施例	17	2.0	20	0.640	85.5	1.8	3.1	320	4
	18	1.0	20	0.640	85.2	2.2	3.4	320	5
	19	3.0	20	0.640	86.2	2.2	2.8	350	7
	20	2.0	10	0.641	84.4	2.2	2.5	300	7
	21	2.0	30	0.640	85.2	2.9	3.7	380	8
	22	2.0	20	0.639	84.9	3.8	3.0	350	8
	23	2.0	20	0.640	84.4	4.1	3.8	400	9
	24	2.0	20	0.640	84.1	4.0	4.0	400	10
比较 实施例	13	0.5	20	0.640	84.2	7.9	5.3	410	10
	14	3.5	20	没有实施反应					
	15	2.0	5	没有实施反应					
	16	2.0	45	0.640	83.0	7.4	5.1	570	11

5

实施例 25

催化剂(I)的制备

将 2.5 份(重量)的亚丙基二醇溶于 0.8 份(重量)的 1,2,4-苯三酸酐，往所得溶液中滴加 0.7 份(重量)四丁氧钛(对应 0.5%(摩尔)，基于 1,2,4-苯三酸酐的摩尔量)，在 80℃ 的温度下保持所得反应系统 60 分钟，使四丁氧钛与 1,2,4-苯三酸酐进行反应并老化反应产物。此后，将反应系统冷却至室温，与 15 份(重量)的丙酮进行混合，通过 5 号滤纸的过滤收集所得沉淀物并在 100℃ 的温度下干燥 2 小时。所得反应产物(钛化合物(2))中的钛含量为 11.5%(重量)。

10

随后, 通过在 120℃ 的温度下加热 10 分钟, 将 3.6 份(重量)苯基次膦酸溶于 131 份(重量)的亚丙基二醇。往所得 134.5 份(重量)的亚丙基二醇溶液再加入 40 份(重量)的亚丙基二醇, 并在所得溶液中溶解 5.0 份(重量)的上述钛化合物(2)。在 120℃ 的温度下加热并搅拌所得反应系统 60 分钟从而生成钛化合物(2)与苯基膦酸的反应产物。获得白色反应产物即催化剂(I)淤浆。催化剂(I)淤浆中的钛含量为 0.3%(重量)。

聚酯的制备

在 240℃ 的温度下, 使 166 份(重量)的对苯二甲酸和 92 份(重量)的亚丙基二醇进行酯化反应, 将所得反应产物置于配有精馏柱的聚合烧瓶中, 并与作为聚合催化剂的 0.95 份(重量)催化剂(I)淤浆(对应钛原子摩尔量为 $20 \times 10^{-3}\%$ (基于对苯二甲酸的摩尔量))和含有 TERAZOLE BLUE 的 0.0002 份(重量)的色调调节剂混合。在 250℃ 的温度和大气压下加热所得反应系统 30 分钟; 在上述温度和 4.0kPa(30 mmHg)的减压下进一步加热 15 分钟; 在上述温度下再进一步加热 110 分钟, 同时逐渐降低反应压力并搅拌所述反应系统, 从而完成所述反应。当所述反应完成后, 烧瓶内的温度为 250℃, 最终反应压力为 49.3Pa。所得聚对苯二甲酸亚丙基酯的特性粘度为 0.680。

测试结果列于表 4。

实施例 26-30 和比较实施例 17-20

在各个实施例 26-30 和比较实施例 17-20 中, 由与实施例 25 相同的方法制备聚酯, 不同之处在于: 改变催化剂(I)中的 P/Ti 摩尔比以及聚酯生产中的催化剂用量(如表 4 所示)。测试结果列于表 4。

实施例 31

催化剂(J)的制备

在 120℃ 下加热 153 份(重量)亚丙基二醇和 5.0 份(重量)苯基次

5 磷酸的混合物 10 分钟从而提供溶液。往 158.0 份(重量)的乙二醇溶液中滴加 3.4 份(重量)四丁氧钛, 在 120℃ 的温度下搅拌并加热所得反应系统 60 分钟, 使苯基次磷酸与四丁氧钛进行反应。获得含有反应产物即催化剂 J 的白色淤浆。催化剂(J)淤浆中的钛含量为 0.3%(重量)。

5 聚酯的制备

由与实施例 25 相同的方法制备聚酯, 不同之处在于采用催化剂 (J)作为聚合催化剂。测试结果列于表 4。

10 实施例 32

10 聚酯的制备

15 往配有精馏柱的反应容器中加入 194 份(重量)的对苯二甲酸二甲酯, 152 份(重量)的亚丙基二醇和 0.12 份(重量)乙酸钙; 在 220℃ 的温度下使加入的混合物进行酯交换反应; 在通过蒸发脱除理论量所得的甲醇后, 往所述反应混合物中加入 0.09 份(重量)磷酸从而完成反应的第一阶段。随后将上述反应混合物置于配有精馏柱的聚合烧瓶中, 并与作为聚合催化剂的 3.2 份(重量)(对应钛原子摩尔量 $20 \times 10^{-3}\%$, 基于对苯二甲酸二甲酯的量)的催化剂(I)淤浆和 0.0002 份(重量)的含 TERAZOLE BLUE 的色调调节剂进行混合。在大气压和 250℃
20 的温度下加热所得的反应系统 30 分钟并进一步在 4.0kPa (30 mmHg) 的减压及上述温度下加热 15 分钟从而继续所述反应; 在逐渐降低反应系统的内压后, 在上述温度下再进一步加热所述反应系统 110 分钟, 同时搅拌所述反应系统从而完成所述反应。烧瓶内的最终温度为 250℃, 最终内压为 49.3 Pa(0.37 mmHg)。

25 所得聚对苯二甲酸亚丙基酯的特性粘度为 0.678。聚酯的测试结果列于表 4。

实施例 33

聚酯的制备

由与实施例 33 相同的方法制备聚酯，不同之处在于采用催化剂 (J) 作为聚合催化剂。结果列于表 4。

5 比较实施例 21

由与实施例 32 相同的方法制备聚酯，不同之处在于采用四丁氧钛作为聚合催化剂，并控制催化剂含量和催化剂淤浆的量，使根据钛原子摩尔量的这种催化剂量为 $20 \times 10^{-3}\%$ (基于对苯二甲酸二甲酯的摩尔量)。测试结果列于表 4。

10

实施例 34

催化剂(K)的制备

将 2.5 份(重量)的 1,4-丁二醇溶于 0.8 份(重量)的 1,2,4-苯三酸酐，往所得溶液中滴加 0.7 份(重量)四丁氧钛(对应 0.5%(摩尔)，基于 1,2,4-苯三酸酐的摩尔量)，在 80℃ 的温度下保持所得反应系统 60 分钟，使四丁氧钛与 1,2,4-苯三酸酐进行反应并老化反应产物。此后，将反应系统冷却至室温，与 15 份(重量)的丙酮进行混合，通过 5 号滤纸的过滤收集所得沉淀物并在 100℃ 的温度下干燥 2 小时。所得反应产物(钛化合物(2))中的钛含量为 11.5%(重量)。

20 随后，通过在 120℃ 的温度下加热 10 分钟，将 3.6 份(重量)苯基膦酸溶于 131 份(重量)的 1,4-丁二醇。往所得 134.5 份(重量)的 1,4-丁二醇溶液再加入 40 份(重量)的 1,4-丁二醇，并在所得溶液中溶解 5.0 份(重量)的上述钛化合物(2)。在 120℃ 的温度下加热并搅拌所得反应系统 60 分钟。获得含催化剂(K)的白色淤浆。催化剂(K)淤浆中的钛含量为 0.3%(重量)。

25

聚酯的制备

在 240℃ 的温度下，使 166 份(重量)的对苯二甲酸和 109 份(重量)的 1,4-丁二醇进行酯化反应，将所得反应产物置于配有精馏柱的聚合

烧瓶中，并与作为聚合催化剂的 0.95 份(重量)催化剂(K)淤浆(对应钛原子的摩尔量为 $20 \times 10^{-3}\%$ (基于对苯二甲酸的摩尔量))和含有 TERAZOLE BLUE 的 0.0002 份(重量)的色调调节剂混合。在 250℃ 的温度和大气压下加热所得反应系统 30 分钟；在上述温度和 4.0kPa(30 mmHg)的减压下进一步加热 15 分钟；在上述温度下再进一步加热 110 分钟，同时逐渐降低反应压力并搅拌所述反应系统，从而完成所述反应。当所述反应完成后，烧瓶内的温度为 250℃，最终反应压力为 49.3Pa。所得聚对苯二甲酸四亚甲酯的特性粘度为 0.700。

测试结果列于表 4。

10

比较实施例 22

由与实施例 25 相同的方法制备聚酯，不同之处在于采用上面比较实施例 6 提到的催化剂(C)作为聚合催化剂，并且控制催化剂含量和催化剂淤浆的量，使根据钛原子的摩尔量的这种催化剂的量为 $20 \times 10^{-3}\%$ (基于对苯二甲酸的摩尔量)。测试结果列于表 4。

15

比较实施例 23

催化剂(L)的制备

由与实施例 25 相同的方法制备催化剂，不同之处在于采用 3.6 份(重量)的亚磷酸苯酯代替 3.6 份(重量)的苯基膦酸。获得含有催化剂(L)的白色淤浆。所述催化剂(L)淤浆中的钛含量为 0.3%(重量)。

20

聚酯的制备

由与实施例 25 相同的方法制备聚酯，不同之处在于采用 3.2 份(重量，对应钛原子的摩尔量为 $20 \times 10^{-3}\%$ (基于对苯二甲酸的摩尔量))的催化剂(L)淤浆作为催化剂。测试结果列于表 4。

25

比较实施例 24

由与实施例 32 相同的方法制备聚酯，不同之处在于：只采用三氧化二锡作为聚合催化剂，控制催化剂的量为根据钛原子摩尔量的

20×10⁻³%(基于对苯二甲酸的摩尔量)。测试结果列于表 4。

表 4

项目 实施例号		催化剂		聚酯的性质					粘附 在熔 纺管 口周 围的 外来 杂质 层的 高度 (μm)
		P/Ti 摩尔 比	催化 剂量 (x ⁻³ %)	特性粘 度 (dl/g)	色调		主链破 损数 (当量 /1000 千克)	外来 杂质 颗粒 的数 量 (粒子 /克)	
					L	b			
实施例	25	2.0	20	0.680	88.0	1.2	2.7	290	7
	26	1.0	20	0.679	87.2	1.5	3.2	310	8
	27	3.0	20	0.681	88.2	0.9	2.4	340	5
	28	2.0	10	0.680	87.3	1.8	2.5	280	8
	29	2.0	30	0.680	87.2	2.0	3.7	370	9
	30	2.0	20	0.679	86.5	3.0	2.9	350	7
	31	2.0	20	0.678	87.0	3.2	3.5	400	8
	32	2.0	20	0.680	87.1	3.8	3.8	400	7
	33	2.0	20	0.700	89.0	1.1	2.9	290	6
比较 实施例	17	0.5	20	0.680	85.1	7.9	5.6	450	12
	18	3.5	20	没有实施反应					
	19	2.0	5	没有实施反应					
	20	2.0	45	0.679	83.8	7.5	4.9	560	15
	21	-	20	0.680	82.3	9.9	5.9	730	7
	22	-	20	0.681	84.0	6.2	5.3	580	9
	23	2.0	20	0.680	84.2	6.8	3.6	550	10
	24	(Sb ₂ O ₃)	25	0.679	84.4	0.5	3.5	380	52

工业应用

5 通过采用本发明催化剂和采用所述催化剂生产聚酯的方法，可以生产具有优异色调、外来杂质较低并且具有优异熔融热稳定性的聚酯。另外，本发明方法获得的聚酯即使在较长时间内通过熔纺管口连续实施聚酯的熔纺加工的条件下也是有利的，粘附在熔纺管口周围的外来杂质量很少，并且聚酯具有优异的成形性质。